

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-118440

(43)Date of publication of application : 17.09.1981

---

(51)Int.Cl.

C08L 23/16  
C08K 5/14

---

(21)Application number : 55-021696

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 25.02.1980

(72)Inventor : MISHIMA TAKASHI  
OKAMOTO KATSUO  
MATSUDA AKIRA

---

## (54) RUBBER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: A rubber composition with excellent workability and thermal aging resistance, which is prepared by compounding an ethylene- $\alpha$ -olefin-polyene copolymer rubber and an ethylene- $\alpha$ -olefin copolymer rubber with a specified polybutene in addition to a specified vulcanizer, etc.

CONSTITUTION: A thermal aging-resisting rubber composition, comprising (A) an ethylene- $\alpha$ -olefin-polyene copolymer rubber of molratio of the ethylene unit to the  $\alpha$ -olefine unit about 55/45W95/5, (B) an ethylene- $\alpha$ -olefin copolymer rubber of mole ratio of the ethylene unit to the  $\alpha$ -olefin unit about 55/45W95/5, contg. no polyene component, in a weight ratio of A/B of about 55/45W99/10, (C) at least about 0.003mol part org. peroxide vulcanizer, (D) at least about 0.003mol part vulcanizing auxiliary, (E) at least about 0.5pt.wt. antioxidant and (F) at least about 5W50pts.wt. low-molecular polybutene substantially contg. no C-C unsaturated bond, each based on 100pts.wt. total of said A and B components.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56-118440

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 L 23/16  
C 08 K 5/14

識別記号

庁内整理番号  
6779-4 J  
6911-4 J

⑭ 公開 昭和56年(1981)9月17日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 12 頁)

⑮ ゴム組成物

⑯ 特 願 昭55-21696

⑰ 出 願 昭55(1980)2月25日

⑱ 発 明 者 三島孝  
市原市有秋台西二丁目4番地1

⑲ 発 明 者 岡本勝男

市原市有秋台東三丁目2番地

⑲ 発 明 者 松田昭

市原市有秋台東三丁目2番地

⑳ 出 願 人 三井石油化学工業株式会社  
東京都千代田区霞が関3丁目2  
番5号

㉑ 代 理 人 弁理士 山口和

明細書の抄書(内容に変更なし)

明 細 書

1. 発明の名称  
ゴム組成物

2. 特許請求の範囲

(i) (1) エチレン単位と $\alpha$ -オレフィン単位とのモル比(エチレン/ $\alpha$ -オレフィン)が約55/45~約95/5のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・ポリエン共重合ゴム(A)、

(ii) (2) 該共重合ゴム(A)に対する重量比(A/B)が約55/45~約90/10である量の、エチレン単位と $\alpha$ -オレフィンとのモル比(エチレン/ $\alpha$ -オレフィン)が約55/45~約95/5、且つポリエン成分を含有しないエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合ゴム(B)、

(iii) (3) 上記ゴム成分(A)及び(B)の合計量/100重量部に対して約0.003モル部以上の有機ペルオキシド加硫剤(C)、

(iv) (4) 上記ゴム成分(A)及び(B)の合計/100重量部

に対して約0.003モル部以上の加硫剤(D)、

(v) (5) 上記ゴム成分(A)及び(B)の合計/100重量部に対して約0.5重量部以上の酸化防止剤(E)、及び

(vi) (6) 上記ゴム成分(A)及び(B)の合計/100重量部に対して約5ないし約50重量部の実質的に炭素-炭素不飽和結合を有しない低分子量ポリブテン(F)、

を含有することを特徴とする耐熱老化性ゴム組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、加工性に優れ、且つ優れた耐熱老化性の加硫物を形成できる(エチレン/ $\alpha$ -オレフィン/ポリエン共重合ゴム)-(エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合ゴム)系のゴム組成物に関する。

従来、例えばエチレン・プロピレン・ポリエン共重合ゴムやエチレン・プロピレン共重合ゴムの如きエチレン・プロピレン系共重合ゴムから得られる加硫物が、そのゴムの構造に由来して良好な

耐熱老化性、耐オゾン性、耐薬品性、電気絶縁性を有し、また柔軟性を具備しているため、例えば、機械的振動が激しく高温雰囲気中に晒される自動車エンジンのプラグキャップ、イグニッションキャップ、ディストリビューターキャップ、イグニッションケーブルの絶縁層、ラジエーターホースなどの自動車エンジン周辺の部品に、また船用電線の絶縁層、更には通常の送電用電線の絶縁層などに利用されている。

しかしながら、これら用途へのエチレン・プロピレン共重合ゴムの如きオレフィン系ゴムの耐熱老化性に一層の向上性質の賦与が望まれている。

例えば、自動車の排ガス規制などにより、燃焼効率の向上が企図され、これに伴うエンジン温度の上昇に起因して、エンジン周辺の温度が従来100℃以下であつたものが100℃以上と従来より高温に晒される結果となり、従つてエンジン周辺部に使用される部品はより一層の耐熱老化性を要求されるに至つたが、従来公知のエチレン・プロピレン系共重合ゴム組成物から得られる加

硫物、酸化防止剤及び所望により、少量の加工補助剤を含有してなる新規なゴム組成物が、顕著に優れた耐熱老化性を示す加硫物を与えることを発見し、別途特許出願した。

しかしながら、上記組成物からの加硫物の耐熱老化性は加工補助剤を多量配合すると損われるので耐熱老化性を充分に発現するには加工補助剤を全く配合しないか又は配合しても少量とせざるを得ず、その結果としてゴムとその他の配合剤を均一に混合する目的で採用されるロール加工工程でロールへの喰い込みが悪い、ロールへの巻付性が悪いなどのロール加工上の問題が生じた。

本発明者等はロール加工性にも優れ、且つ耐熱老化性にも優れるゴム組成物を得べく更に研究を続けた結果、実質的に炭素-炭素不飽和結合を有しない低分子量のポリブテンの特定量を配合すればロール加工性及び耐熱老化性の両者を相当満足させることを知見し本発明の完成に到つた。

すなわち本発明は、

(i) エチレン単位と $\alpha$ -オレフィン単位とのモル

硫物はこの要求を満たさないことを本発明者は知つた。

又、船舶用の電線、すなわち船用電線は船内を複雑に配線する必要から柔軟性を特に要求されるため、船用電線の絶縁層としてエチレン-プロピレン系共重合ゴムの加硫物が好適に使用されているが、船舶が長期間海上を運行する性質上船用電線の故障は許されず、特に船用電線の絶縁層の耐久性に関しては厳しい要求がなされ、より一層の耐久性の向上が望まれていた。

本発明者等は、上述の如き従来技術のトラブルを克服できる更に改善された特性を有する組成物を開発すべく研究を行い、その結果エチレン/ $\alpha$ -オレフィン/ポリエン共重合ゴム(a)、ポリエン成分を含有しない、すなわち、ポリエン成分に由来する二重結合を含有しないエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合ゴム(b)との組み合わせからなり、該共重合ゴム(a)/該共重合ゴム(b)の重量比が約55/45~約90/10であるオレフィン系混合ゴム成分と、特定量条件を満足する有機ベルオキシ

比(エチレン/ $\alpha$ -オレフィン)が約50/50~約95/5のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・ポリエン共重合ゴム(A)、

(ii) 該共重合ゴム(A)に対する重量比(A/B)が約55/45~約90/10である量の、エチレン単位と $\alpha$ -オレフィン単位とのモル比(エチレン/ $\alpha$ -オレフィン)が約50/50~約95/5、且つポリエン成分を含有しないエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合ゴム(B)、

(iii) 上記ゴム成分(A)及び(B)の合計100重量部に對して約0.003モル部以上の有機ベルオキシド加硫剤(C)、

(iv) 上記ゴム成分(A)及び(B)の合計100重量部に對して約0.003モル部以上の加硫剤(D)、

(v) 上記ゴム成分(A)及び(B)の合計100重量部に對して約0.5重量部以上の酸化防止剤(E)、及び

(vi) 上記ゴム成分(A)及び(B)の合計100重量部に對して約5ないし約50重量部の実質的に炭素-炭素不飽和結合を有しない低分子量ポリブテ

ン(ア)、

を含有することを特徴とする耐熱老化性ゴム組成物が提供される。

本発明の目的ならびに利点は以下の記載から一層明らかとなるであろう。

本発明ゴム組成物における一方のゴム成分は、エチレン単位と $\alpha$ -オレフィン単位のモル比(エチレン/ $\alpha$ -オレフィン)が約50/50〜約95/5、好ましくは約55/45〜約95/5のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・ポリエン共重合ゴム(A)である。

上記モル比が約50/50未満と小さすぎると、得られる加硫物の強度、耐熱老化性などに無視できない低下を生じ、また、該モル比が約95/5を超えて大きすぎると、得られる加硫物のゴムの性質が低下するので、上記モル比範囲である共重合ゴム(A)を使用する。

該共重合ゴム(A)の形成に用いる $\alpha$ -オレフィンの例としては、プロピレン、ノブテン、ノペンテン、ノヘキセン、4-メチルノペンテ

示することができる。これらの中でも、好ましいポリエンは環状非共役ジエン及び1,4-ヘキサジエン、とりわけジシクロペンタジエン又は5-エチリデン-2-ノルボルネンである。

上記エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・ポリエン共重合ゴム(A)は、上記例示の如きポリエン成分を含有し、該共重合ゴム(A)におけるその含有量は、ヨウ素価表示で表示して好ましくは約4〜約50、より好ましくは約4〜約30である。

本発明ゴム組成物における他方のゴム成分は、エチレン単位と $\alpha$ -オレフィン単位とのモル比(エチレン/ $\alpha$ -オレフィン)が約50/50〜約95/5、好ましくは約75/25〜約95/5であつて、且つポリエン成分を含有しないエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合ゴム(B)である。

上記モル比が50/50未満小さすぎると、得られる加硫物の強度、耐熱性に無視できない低下を示し、また、該モル比が約95/5を超え大きすぎると、得られる加硫物のゴムの性質が悪化するので、上記モル比範囲である共重合ゴム(B)を使

用する。ノブテン、ノヘキセン及びこれらの少なくとも二種混合物を例示することができる。これらの中でもプロピレン及びノブテンの利用がとくに好ましい。

又、上記共重合ゴム(A)の形成に用いるポリエン成分の例としては、1,4-ヘキサジエン、1,6-オクタジエン、2-メチル-1,5-ヘキサジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエンのような鎖状非共役ジエン、シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、メチルテトラヒドロインデン、5-ビニルノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロベニル-2-ノルボルネンのような環状非共役ジエン、2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロベニル-2,2-ノルボルナジエン、1,3,7-オクタトリエン、1,4,9-デカトリエンのようなトリエンを例用する。

該共重合ゴム(B)の形成に用いる $\alpha$ -オレフィンの例及び好ましい $\alpha$ -オレフィンとしては、上記共重合ゴム(A)について述べた同様な $\alpha$ -オレフィンが例示できる。

該共重合(B)は、ポリエン成分を含有しないので、それに由来する二重結合を分子鎖中に含まない共重合ゴム成分である。このような共重合ゴム(B)は、例えばチーグラ触媒下にエチレン及び $\alpha$ -オレフィンを共重合せしめて得られるが、不均化反応などにより少量の二重結合が分子鎖内に存在することがありうる。このような場合でも共重合ゴム(B)は、通常ヨウ素価が2以下であり本発明の共重合ゴム(B)として好適に使用できる。

上記共重合ゴム(A)及び共重合ゴム(B)のそれぞれの極限粘度(η)は、デカリン中、135℃において多点法による測定で、好ましくは約0.6〜約6 dl/g、より好ましくは約0.8〜約4 dl/g、更に好ましくは約0.8〜約3 dl/gであるのがよい。(η)が上記例示範囲未満小さすぎると加硫物の強度

が低く、また、上記例示範囲を超えて大きすぎると加硫物の製造に際し、例えば未加硫配合ゴムを調製するロール加工工程でのロール加工性の低下及び該配合ゴムを所望の形状に成形する工程での流動性の低下による成形適性の悪化など加硫物製造上のトラブルを生じやすいので、上記例示範囲の(7)の採用が好ましい。

とくに、電線の絶縁層に利用する組成物の場合には、上記(7)が約0.8〜約2.0dl/gの範囲にある共重合ゴムの利用が好適である。

本発明に於いて、上記エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・ポリエン共重合ゴム(A)と上記エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合ゴム(B)とは重量比(A/B)が約5.5/4.5〜約9.0/1.0となる量割合で使用される。該重量比は、好ましくは約6.0/4.0〜約8.0/2.0である。該量割合が、上記範囲を超えて共重合ゴム(A)過剰となつても、耐熱老化性の優れた加硫物が提供できなくなるので、本発明においては上記重量比(A/B)条件を満足するように、共重合ゴム(A)及び共重合ゴム(B)を用いる。

重量部に対して約0.003モル部以上、例えば約0.003〜約0.02モル部の有機ペルオキシド加硫剤(C)を含有する。該加硫剤(C)の使用量は、上記合計1.0重量部に対して、好ましくは約0.005〜約0.015モル部である。

該加硫剤(C)の使用量が上記範囲を超えて過少になると加硫物の強度及び耐熱老化性の低下を生じ、過剰にすぎても耐熱老化性が低下する場合があるので、本発明ゴム組成物においては、上記量範囲で使用される。又、本発明ゴム組成物においては、有機ペルオキシド加硫剤(C)を使用するが、加硫剤(C)に代えて硫黄、有機硫黄化合物などを用いると得られる加硫物の耐熱老化性が劣つたものとなる。但し、加硫剤(C)の一部、とくには少部分を硫黄で代換して、機械的強度の一層の向上を達成できる場合があるので、そのような量での利用は、本発明の態様に包含される。この際、硫黄の使用量は、有機ペルオキシド加硫剤(C)1モルに対して約1/2モル以下の少量で利用するのがよい。

上記有機ペルオキシド加硫剤(C)の例としては、

更に、本発明のゴム組成物に於いては、組成物重量に基いてゴム成分(A)及び(B)の合計量が、約2.5重量部以上、より好ましくは約3.5重量部以上占めるのが好ましい。

又、比較的低硬度、例えばJIS A表示でHSが約40〜約70程度の加硫物を得たいときは、ゴム成分(A)、(B)として、エチレン単位と $\alpha$ -オレフィン単位のモル比(エチレン/ $\alpha$ -オレフィン)が約50/50〜約80/20のものを選択し、一方HSが約65程度以上の高硬度の加硫物を得たいときはゴム成分(A)、(B)のいずれか又は両者とも該モル比が約80/20〜約95/5のものを選択すれば良い。又該モル比が約80/20〜約95/5とエチレン単位含有量が多いゴム成分(A)、(B)を使用するときに、炭素数4〜10の $\alpha$ -オレフィンから構成される共重合ゴム(A)、(B)を用いると一層高強度の加硫物が得られる。

本発明ゴム組成物は、上述の二種の共重合ゴム(A)及び(B)からなるゴム成分を必須成分として含有するほかに、上記ゴム成分(A)及び(B)の合計1.00

第三ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド、p-メンタンヒドロペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジヒドロペルオキシヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジヒドロペルオキシヘキシン-3などの如きアルキルヒドロペルオキシド類、ジ・第三ブチルペルオキシド、ジ・第三アミルペルオキシド、第三ブチルクミルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、1,4- (または1,3-) ジ第三ブチルペルオキシイソプロピルベンゼン、2,2-ジ第三ブチルペルオキシブタン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(第三ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(第三ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、n-ブチル-4,4-ジ第三ブチルバレレート、1,1-ジ第三ブチルペルオキシシクロヘキサン、ジ-第三ブチルペルオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,2-ビス(4,4-ジ-第三ブチルペルオキシシクロヘキシル)プロパンなどの如きジアルキルペルオキシド類、ジアセチルペルオキシド、ジプロ

ビオニルベルオキシド、ジオクタノイルベルオキシド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルベルオキシド、ジデカノイルベルオキシド、ジラウロイルベルオキシド、ステアロイルベルオキシド、ジベンゾイルベルオキシド、ジ-p-クロロベンゾイルベルオキシド、ジ-2,4-ジクロロベンゾイルベルオキシド、サクシニツアジドベルオキシドなどのジアシルベルオキシド類；第三ブチルベルオキシアセテート、第三ブチルベルオキシイソブチレート、第三ブチルベルオキシビバレート、第三ブチルベルオキシマレイツクアシド、第三ブチルベルオキシネオデカノエート、第三ブチルベルオキシベンゾエート、ジ第三ブチルジベルオキシフタレート、第三ブチルベルオキシラウレート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルベルオキシ)ヘキサン、第三ブチルベルオキシイソプロピルカーボネートなどの如きベルオキシエステル類；ジシクロヘキサノンベルオキシドなどのケトンベルオキシド類；及びこれらの混合物などがあげられる。なかでも半減期1分を与える温度が130

の機械的強度の向上のほかに、耐熱性も向上させることができる。上記使用量範囲を逸脱して、加硫助剤(D)の使用量が過少となると、強度、耐熱性が劣り、過剰にすぎると無駄な使用となるだけでなく、場合によっては耐熱性に悪影響を与えることがあるので、上記量範囲で利用される。

このような加硫助剤(D)の例としては、p-キノンジオキシム、p,p'-ジベンゾイルキノンジオキシムなどの如きキノンジオキシム系化合物；p-ジニトロソベンゼン、N-メチル-N,4-ジニトロソメチルアニリンなどの如きジニトロソ系化合物；m-ジニトロベンゼン、2,4-ジニトロトルエンなどの如きニトロ系化合物；トリアリルシアヌレート、ジアリルフタレート、イタコン酸ジアリル、テトラアリルオキシエタンなどの如きアリル系化合物；トリメチロールブラバントリメタクリレート、エチレンジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレートなどの如きメタクリル系化合

物ないし200℃の範囲にある有機過酸化物の使用が好ましく、特に11-ブチル-4,4-ジ第三ブチルバレレート、ジクミルベルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(第三ブチルベルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルベルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(第三ブチルベルオキシ)ヘキシノー3、ジ第三ブチルベルオキシド、1,1-ジ第三ブチルベルオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、第三ブチルヒドロベルオキシドなどの有機過酸化物が好ましく使用できる。

本発明のゴム組成物は、上述の共重合ゴム(A)、(B)及び有機ベルオキシド加硫剤(C)のほかに、該ゴム成分(A)及び(B)の合計100重量部に対して約0.003モル以上、例えば約0.003〜約0.02モル部、好ましくは約0.005〜約0.015モル部の加硫助剤(D)を含有する。該加硫助剤(D)は、有機ベルオキシド加硫剤(C)に対して、5〜当量までの量で用いるのがよい。加硫剤(C)のほかに加硫助剤(D)を併用することによつて、得られる加硫物

物；その他N,N'-フェニレンビスマレイミド、ジビニルベンゼン及びジビニルトルエンなどをあげることができる。これら例示の加硫助剤(D)の中でも、p,p'-ジベンゾイルキノンジオキシム、p-キノンジオキシム、トリアリルシアヌレート、ポリエチレングリコールジメタクリレートなどの利用がより好ましい。

本発明のゴム組成物は、上述した共重合ゴム(A)及び(B)、有機ベルオキシド加硫剤(C)及び加硫助剤(D)のほかに、更に、該ゴム成分(A)及び(B)の合計100重量部に対して約0.5重量部以上、好ましくは約0.5〜約4重量部、より好ましくは約1〜約3重量部の酸化防止剤(E)を含有する。該酸化防止剤(E)の使用量が約0.5重量部未満過少となると、得られる加硫物の耐熱老化性が低下して不都合である。また約4重量部を超えて多量の酸化防止剤を用いても、更に一層の改善は期待できず、いたずらに使用量を大とするにすぎないので、約4重量部までの使用量で充分である。

このような酸化防止剤(E)の例としては、ステレ

ン化フェノール、2,6-ジ-第三ブチルフェノール、2,6-ジ-第三ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-第三ブチル-p-エチルフェノール、2,4,6-トリ-第三ブチルフェノール、ブチルヒドロキシアニソール、ノ-ヒドロキシ-3-メチル-4-イソプロピルベンゼン、モノ第三ブチル-p-クレゾール、モノ第三ブチル-m-クレゾール、2,4-ジメチル-6-第三ブチルフェノール、ブチル化ビスフェノールA、2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-第三ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-第三ブチルフェノール)、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-第三ブチルフェノール)、2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-第三ブチルフェノール)、4,4'-メチル-ビス(2,6-ジ-第三ブチルフェノール)、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-第三ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-第三ブチルフェノール)、2,2'-イソブチリデン-ビス(4,6-ジメチルフェノール)、4,4'-チオ-

ビス(3-メチル-6-第三ブチルフェノール)、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシ-5-第三ブチルベンジル)スルフィド、4,4'-チオ-ビス(2-メチル-6-第三ブチルフェノール、2,2'-チオ-ビス(4-メチル-6-第三ブチルフェノール)、4,4'-チオ-ビス(6-第三ブチル-3-メチルフェノール)、2,2'-チオ[ジエチル-ビス3(3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオネート]、ビス-[3,3'-ビス(4'-ヒドロキシ-3'-第三ブチルフェノール)-ブチリックアシド]グリコールエステル、ビス[2-(2-ヒドロキシ-5-メチル-3-第三ブチル-ベンジル)-4-メチル-6-第三ブチルフェニル]テレフタレート、1,3,5-トリス(3',5'-ジ-第三ブチル-4'-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、N,N'-ヘキサメチレン-ビス(3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナミド)、n-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-第三ブチルフェノール)プロピオネート、テトラキス[メチレン-3(

3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2,6-モノ(α-メチルベンジル)フェノール、ジ(α-メチルベンジル)フェノール、トリ(α-メチルベンジル)フェノール、ビス(2'-ヒドロキシ-3'-第三ブチル-5'-メチルベンジル)4-メチルフェノール、2,5-ジ-第三アミルハイドロキノ、2,6-ジ-第三ブチル-α-ジメチルアミノ-p-クレゾール、2,5-ジ-第三ブチルハイドロキノ、3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシベンジルリン酸のジエチルエステル、カテコール、ハイドロキノ、などの如きフェノール系酸化防止剤、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズイミダゾールの亜鉛塩、2-メルカプトメチルベンズイミダゾール、2-メルカプトメチルベンズイミダゾールの亜鉛塩の如きベンズイミダゾール系酸化防止剤、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、

ジトリデシルチオジプロピオネートの如き脂肪族チオエーテル系酸化防止剤、ジブチルジチオカルバミン酸の亜鉛又はニツケル塩、ジエチルジチオカルバミン酸の亜鉛塩、エチル-フェニル-ジチオカルバミン酸の亜鉛塩、ジメチルジチオカルバミン酸の亜鉛塩、ジアミルジチオカルバミン酸の亜鉛塩などの如きジチオカルバミン酸の金属塩系酸化防止剤、2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン又はその重合体、6-エトキシ-2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリンなどの如きキノリン系酸化防止剤、その他フェノチアジン、4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジン)セバケート、N-(3'-ヒドロキシブチリデン)-ノナフチルアミンなどを例示することができる。これら例示の酸化防止剤(6)の中でも、2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン重合体、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズイミダゾールの亜鉛塩、ジブチルジチオカルバミン酸ニツケル塩、



モノ(α-メチルベンジル)フェノール、ジ(α-メチルベンジル)フェノール、トリ(α-メチルベンジル)フェノール、2,6-ジ-第三ブチル-4-メチルフェノール、N-(3'-ヒドロキシブチリデン)-ナフチルアミン及びこれらの少なくとも二種の併用を、好ましく例示できる。

本発明では上記(A)~(G)各成分に加えて更に炭素-炭素不飽和結合を実質的に含まない低分子量のポリブテンを共重合ゴム(A)及び(B)の合計100重量部に対して約5~約50重量部、好ましくは約10~約40重量部配合する。このようなポリブテン(F)の特定量の配合により上記成分(A)~(G)及びその他の成分を均一に混合する目的で採用されるロール加工工程で、ロールへの喰い込み、ロールへの巻き付が良好となり、且つ本発明の組成物からの加硫物の耐熱老化性が相当保持され、ロール加工性ならびに耐熱老化性いずれにも優れることになる。

ポリブテン(F)成分の配合量が過少すぎるとロール加工性が悪化し、又過多すぎると加硫物の耐熱

老化性に劣ることになるので上記の範囲の特定量の配合とする。

ポリブテン(F)は数平均分子量で約300~約3000、好ましくは約400~約1000と低分子量のものである。該分子量が約300未満と小さいと、加硫物が高温雰囲気下での硬度変化が大きくなり、又該分子量が約3000をこえて大であると高温雰囲気下で、破断点伸び、破断点応力などの機械的性質が変化し、いずれの場合も耐熱老化性に劣ることとなり上記範囲の分子量のものが良い。

炭素-炭素不飽和結合を実質的に含まないポリブテンとはポリイソブチレン又はイソブチレンと少量の他のブテン類との共重合体などを水素還元等の手法により炭素-炭素不飽和結合を実質的に消去したものである。低分子量のポリブテンはフリーデル・クラフツ触媒の如きカチオン重合触媒によりブテン類を重合することにより製造され、通常、重合反応の際に生起する不均化反応、その他の副反応により二重結合を相当量高分子鎖内に

含む。このようなポリブテンの使用では加硫物の耐熱老化性は悪い。

従つて本発明で使用される低分子量ポリブテンとしては臭素価表示で約4以下のもの、好ましくは約3以下のもの、更に好ましくは2以下のものである。これが炭素-炭素不飽和結合を実質的に含まないとの表現の定議である。

本発明の(エチレン/α-オレフィン/ポリエー共重合ゴム)-(エチレン/α-オレフィン共重合ゴム)系のゴム組成物は、所望により、更に他の添加剤を含有することができる。このような他の添加剤の例としては、成形補助剤、充填剤もしくは顔料、発泡剤、その他の慣用の他の添加剤をあげることができる。

該成形補助剤の例としては、リシノール酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、上記酸のエステル類など、高級脂肪酸、その塩及びそのエステル類などを例示することができ、これらは単独でも複数種併用してで

も利用することができる。これら成形補助剤の使用量は適宜に選択できるが、好ましくは、共重合ゴム成分(A)及び(B)の合計100重量部に対して約10重量部まで、より好ましくは約1~約5重量部の使用量で利用することができる。

又、該充填剤もしくは顔料の例としては、微粉ケイ酸もしくはケイ酸塩類、炭酸カルシウム、タルク、クレー、カーボンブラックなどの如き無機充填剤もしくは顔料を、好ましく例示できる。このような充填剤類の配合量も適宜に選択でき、例えば、共重合ゴム成分(A)及び(B)の合計100重量部に対して約200重量部までの使用量を例示することができる。好ましくは約180重量部までの量で利用することができる。約200重量部を超えて過剰にすぎる量での使用は、たとえば得られる加硫物の柔軟性の低下などゴムの性質の悪化を生ずる場合があるので、加硫物の表面硬度、引張り強度などの向上が得られる量、たとえば、上記例示の如き使用量で利用するのがよい。これら充填剤類の使用量は、利用する充填剤類の種類や

ゴム組成物の用途などによつても適宜に選択変更できる。

たとえば、高圧送電用電線の絶縁層として利用するゴム組成物の場合には、ゴム成分(A)及び(B)の合計100重量部に対して、好ましくは約50重量部以下、より好ましくは約30重量部以下の如き使用量を例示することができる。又、一般に、電気絶縁材料に望まれる体積固有抵抗は約 $10^{12}$ Ω・cm以上であり、従つて止むを得ず電導性の性質を有するカーボンブラックを使用するときは上記合計100重量部に対して約15重量部以下で利用するのが好ましい。

更に、他の添加剤として、発泡体を形成する目的で、発泡剤、発泡助剤などを配合することもできる。このような発泡剤の例としては、重炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、亜硝酸アンモニウムなどの無機発泡剤、N,N'-ジメチルN,N'-ジニトロソ・テレフタルアミド、N,N'-ジニトロソ・ペンタメチレン・テトラミンなどのニトロソ化合物、アゾジ

カルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾシクロヘキシルニトリル、アゾジアミノベンゼン、バリウム・アゾジカルボキシレートなどのアゾ化合物、ベンゼン・スルホンル・ヒドラジド、トルエン・スルホンル・ヒドラジド、p・p'-オキシビス(ベンゼンスルホンル・ヒドラジド)、ジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホンル・ヒドラジドなどのスルホンル・ヒドラジド化合物、カルシウムアジド、4,4'-ジフェニル・ジスルホンルアジド・バラ・トルエン・マルホンルアジドなどのアジド化合物、を挙げることができる。なかでもニトロソ化合物、アゾ化合物及びアジド化合物が好ましく使用される。その使用量もたとえばゴム成分(A)及び(B)の合計100重量部当たり約0.5〜約30重量部の如き使用量で適宜に選択利用できる。

本発明の(エチレン/α-オレフィン/ポリエン共重合ゴム)―(エチレン/α-オレフィン共重合ゴム)系のゴム組成物は、未硬化(未加硫)組成物であることができるし、更に硬化(加硫)

成形品の形の組成物であることができる。このような未硬化もしくは硬化組成物の調製手段それ自体はよく知られており、本発明においても同様に行うことができる。

たとえば、自動車エンジン周辺のプラグキャップ、イグニッションキャップ、ディストリビューターキャップなどの電気絶縁物を得るには、バンバリーミキサーなどのミキサー類を用いて約90℃ないし約150℃で、たとえば約4ないし約10分間、共重合ゴムA、共重合ゴムB、無機充填剤及び必要に応じて加工補助剤などを混練した後、オープンロールなどのロール類を用いてロール温度たとえば約40ないし約80℃の如き実質的な加硫を生じない温度で酸化防止剤、有機過酸化物及び加硫助剤などを追加混合し、たとえばシート状又はリボン状などの配合ゴムを調製する。この配合ゴムをたとえば押出成形機によつて上記キャップ類の形状に成形し、成形と同時に加硫温度に加熱、あるいは成形後、成形物をたとえば約130℃ないし約220℃に加熱された加硫槽内

でたとえば約1分ないし約60分間加熱することにより、或は又は配合ゴムを熱プレスを用いて成形と同時に該温度、該時間加熱することにより加硫を行い、上記キャップ類を製造することができる。

又たとえば、電線の通電部分を円筒状に被覆する絶縁加硫層を形成する場合には、たとえば、上記例示態様と同様にして調製されたシート状又はリボン状などの配合ゴムを、たとえば約90ないし約110℃に加熱された押出機に供給し、別途、該押出機に導入された通電部の導線を円筒状に押出し被覆し次いで一体となつた導線部及び絶縁部をスチームによりたとえば約180〜約220℃に加熱された加硫槽内に連続的に導入し、約0.5〜約10分間加熱することにより、上記絶縁層を形成することができる。

又、本発明の組成物から耐熱老化性に優れたホース類、ベルト類、シート類、シール材等を製造することもできる。

以下、比較例と共に、実施例により本発明の教

実施態様について、更に詳しく説明する。

実施例、比較例で使用した共重合ゴム

実施例及び比較例で使用した共重合ゴム(A)及び共重合ゴム(B)を下掲表1に示す。

尚、 $\alpha$ -オレフィンとしてはプロピレンを用い、共重合ゴム(A)におけるポリエンとしてはエチリデンノルボルネンを使用した。

表 1

	モル比 (エチレン/プロピレン)	(%)	ヨウ素価
共重合ゴム A	68 / 32	155	14
共重合ゴム B	80 / 20	135	13

又、實質的に炭素-炭素二重結合を含有しない低分子量のポリブテン(F)としては出光ポリブテン35H(ポリイソブチレン：出光石油細社製)を使用し、性状は次の通りである。

数平均分子量 約 660

臭 素 価 約 2

ロールへの喰い込み状況

- 5 すばやく喰い込む
- 4 すこしゆつくり喰い込む
- 3 ゆつくり喰い込む
- 2 かなりゆつくり喰い込む
- 1 非常にゆつくり喰い込む

ロールへの巻き付き状況

- 5 完全に巻き付く
- 4 少し浮き気味に巻き付く
- 3 半分程度浮き気味に巻き付く
- 2 ほとんど巻き付かない
- 1 完全に巻き付かない

ロールから分出しされたシートを用いて熱プレスにより160℃、30分間、圧力150Kg/cm<sup>2</sup>に処理し、12mm×4mm×2mmのシート状加硫物を得た。この加硫物より、JIS K 6301に従う3号ダンベルを打抜き、JIS K 6301の規定に従う方法で、引張速度500mm/min、25℃で破断点における破断点応力TB<sub>1</sub>(Kg/cm<sup>2</sup>)、破断点伸びEB<sub>1</sub>(%)を測定した。更に

実施例1〜3、比較例1、2

表1の共重合ゴムAと共重合ゴムBとを、表3に記載される割合で使用し、表2の配合表に従って配合ゴムを作製後、加硫物を得た。

すなわち共重合ゴムA、共重合ゴムB、ポリブテン(F)、亜鉛華、ステアリン酸、ミストロンペーパータルク、シーストH及びヨドブラストPを表2の配合表に従って、43ℓのパンバリーミキサー(00C型、神戸製鋼社製)により6分間混練した後、酸化防止剤、加硫剤及び加硫助剤を追加し、8×20インチのオープンロールを用いてロール温度40℃で15分間混練した後、厚さ5mmの配合ゴムのシートを分出した。

上記ロールを用いる操作(ロール加工工程)において、パンバリーミキサーにより調製された加硫剤を含まない配合ゴムのロールへの喰い込み状況とロールにより加硫剤を均一に混合する際のロールへの巻き付き状況を観察し、次の5段階評価を行った。

JIS K 6301に従った加硫物の硬度H<sub>B1</sub>(JIS A)を測定した。これらの値を初期物性として表3に示した。次に前記の3号ダンベルを東洋精機製「TEST TUBE AGING TESTER」を用いてテストした。テストは、170℃の温度に、空気雰囲気下、7日間晒した後、及び130℃の温度に、空気雰囲気下、20日間晒した後の試料(3号ダンベル)について行つた。各々のダンベルについて前記と同一の方法で破断点応力TB<sub>2</sub>(Kg/cm<sup>2</sup>)、破断点伸びEB<sub>2</sub>(%)、硬度HS<sub>2</sub>を測定した。 $\Delta TB$ 、 $\Delta EB$ 、 $\Delta HS$ を次式によって計算し、耐熱老化性の目安とした。

$$\Delta TB(\%) = \frac{TB_2 - TB_1}{TB_1} \times 100$$

$$\Delta EB(\%) = \frac{EB_2 - EB_1}{EB_1} \times 100$$

$$\Delta HS = HS_2 - HS_1$$

表 2

配 合 物		配 合 量 (重 量 部)
共重合ゴム A + 共重合ゴム B		100
酸 化 防 止 剤	ノクラック MB <sup>1)</sup>	1
	ノクラック 224 <sup>2)</sup>	0.5
加硫剤	パーキナ V-40 <sup>3)</sup>	7 (20/モル部)
加 硫 助 剤	バルソック DGM <sup>4)</sup>	2 (200.58モル部)
	硫 黄	0.05 (200.16モル部)
低分子量 ポリブテン (F)		30
その他	亜 鉛 華	5
	ステアリン酸	0.5
	ミストロンペーニタルグ <sup>5)</sup>	40
	シースト H <sup>6)</sup>	1.5
	ヨトプラスト F <sup>7)</sup>	3

1) 2-メルカプトベンズイミダゾール (大内新興化学社製)

2) 2,2,4-トリメチル-1,2ジヒドロキノリ

ンの重合体 (大内新興化学社製)

3) n-ブチル-4,4-ビス (第三ブチルペルオキシ) バレレート (日本油脂社製)

4) p,p'-ジベンゾイルキノンジオキシム (大内新興化学社製)

5) タルク (日本ミストロン社製)

6) HAFカーボンブラック (東海カーボン社製)

7) 高級脂肪酸エステル (淀川化学社製)

更にシート状加硫物から試料を採取し、ASTM D 257に従い体積固有抵抗 (DC 500V-1分値)、高圧シエリングブリッジ法 (1000V) により誘電率、誘電正接、また JIS K 6911に従って交流破壊電圧を測定した。以上の結果を表3に示した。

表 3

			比較例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 2
共重合ゴム A 1)			100	80	75	60	0
共重合ゴム B 1)			0	20	25	40	100
初期物性	TB <sub>1</sub> (Kg/cm <sup>2</sup> )		112	117	114	110	107
	EB <sub>1</sub> (%)		500	520	520	550	580
	HS <sub>1</sub>		59	58	58	58	57
耐熱老化試験	170℃ 7日	ΔTB (%)	-37	-30	-28	-29	-45
		ΔEB (%)	-55	-32	-30	-33	-46
		ΔHS	+11	+2	+2	+2	+4
	130℃ 20日	ΔTB (%)	-43	-26	-25	-28	-50
		ΔEB (%)	-58	-37	-35	-34	-53
		ΔHS	+12	+1	+2	+2	+2
電気特性	体積固有抵抗 2)		277	267	245	254	234
	誘電率		3.8	3.6	3.7	3.7	3.5
	誘電正接		0.27	0.24	0.23	0.25	0.24
	交流破壊電圧 3)		29	27	28	28	26
ロール加工性	喰い込み性		5	5	5	5	5
	巻き付き性		5	5	5	5	5

1) 重量部

2) 単位:  $\times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$

3) 単位: KV/mm

## 比較例 3、4

実施例 2 で、ポリブテン(F)の量を表 4 に示される如く変更する以外は実施例 2 と同一の操作を行った。

結果を表 4 に記した。

## 比較例 5、6

実施例 2 において、酸化防止剤の量、加硫剤の量並びに加硫助剤の量を表 5 に記載される如く変更する他は同一の操作を行った。結果を表 5 に示した。

尚、比較例 5 は酸化防止剤の配合量が少ない例であり、比較例 6 は加硫助剤の配合量が少ない例である。

## 比較例 7

実施例 2 で低分子量ポリブテン(F)の代りに出光ポリブテン 35R (数平均分子量約 700、臭素価約 15、出光石油株式会社製) を 30 重量部を配合し、その他は実施例 2 と同一の操作を行った。

結果は表 5 に記した。

表 4

			比較例 3	比較例 4
低分子量ポリブテン 1)			0	60
初期物性	TB <sub>1</sub> (Kg/cm)		150	75
	EB <sub>1</sub> (%)		500	710
	HS <sub>1</sub>		71	45
耐熱老化試験	170℃ 7日	ΔTB (%)	-5	-38
		ΔEB (%)	-25	-48
		ΔHS	+3	+14
	130℃ 20日	ΔTB (%)	-8	-42
		ΔEB (%)	-24	-51
		ΔHS	+3	+14
ロール加工性		喰い込み性	3	5
		巻き付き性	1	3

## 1) 重量部

表 5

		比較例		
		5	6	7
酸化防止剤 1)				
ノクラック MB		0.2	1	1
出光ポリブテン 35R		—	—	30
加硫剤 2)				
パーキサン V-40		0.01	0.01	0.01
加硫助剤 2)				
バルソック DGM		0.0058	0.0001	0.0058
初期物性	TB <sub>1</sub> (Kg/cmt)	116	96	115
	EB <sub>1</sub> (%)	510	710	530
	HS <sub>1</sub>	58	56	58
耐熱試験 170℃ 7日	ΔTB (%)	-35	-46	-42
	ΔEB (%)	-45	-58	-48
	ΔHS	+5	+8	+6

以上の実施例及び比較例から本発明の組成物から加工性良く耐熱老化性に優れた加硫物が得られることが明らかであろう。

出願人 三井石油化学工業株式会社

代理人 山口 和

1) 数値はゴム 100 重量部に対する重量部

2) 数値はゴム 100 重量部に対するモル部

# 手 続 補 正 書 (自 発)

特開昭56-118440(12)

昭和 55 年 4 月 17 日

特許庁長官 川 原 能 雄 殿

4 補正の対象  
明 細 書

7 補正の内容  
明細書の浄書(内容に変更なし)

## 1. 事件の表示

特願昭 55-2 / 6 9 6 号  
公 昭

## 2. 発明の名称

ゴム組成物

## 3. 補正をする者

出 願 人 (588) 三井石油化学工業株式会社

## 4. 代 理 人

〒100 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号  
三井石油化学工業株式会社内  
(7049) 山 口 和  
電話 東京 580-2019

## 5. 補 正 命 令 の 日 付

自 発

